

**PCT****Dossier expl.**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08L 63/00, C03C 25/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/18683</b> (43) Date de publication internationale: 20 juin 1996 (20.06.96)
---	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01640

(22) Date de dépôt international: 11 décembre 1995 (11.12.95)

(30) Données relatives à la priorité:  
94/14353 13 décembre 1994 (13.12.94) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): VETRO-  
TEX FRANCE [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000  
Chambéry (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): MOIREAU, Patrick  
[FR/FR]; Lieu-dit "Le Vernay", F-73190 Curienne (FR).(74) Mandataire: BRETON, Jean-Claude; Saint-Gobain Recherche,  
39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).(81) Etats désignés: BR, CA, CN, CZ, FI, JP, KR, PL, SK, US,  
brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).**Publiée***Avec rapport de recherche internationale.  
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si de telles modifications sont  
reçues.*

(54) Title: GLASS YARN SIZING COMPOSITION, METHOD USING SAME, AND RESULTING PRODUCTS

(54) Titre: COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR FILS DE VERRE, PROCEDE UTILISANT CETTE COMPOSITION ET PRODUITS  
RESULTANTS

(57) Abstract

A glass yarn sizing composition consisting of a solution having a viscosity of at most 400 cP and including less than 5 wt % of a solvent and at least one ultraviolet radiation- or electron beam-polymerisable base system that includes at least one component with a molecular weight of less than 750 including at least one epoxy reactive function and at least 60 wt % of one or more components with a molecular weight of less than 750 including at least one reactive function selected from epoxy, hydroxy, vinyl ether, acrylic and methacrylic. A method using said composition and yarns coated therewith are also disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition d'ensimage pour fils de verre constituée d'une solution de viscosité inférieure ou égale à 400 cP comprenant moins de 5 % en poids de solvant et comprenant au moins un système de base polymérisable sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou d'un faisceau d'électrons, ledit système de base comprenant au moins un composant de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive époxy et comprenant au moins 60 % en poids d'un ou plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive choisie parmi les fonctions suivantes: époxy, hydroxy, vinyléther, acrylique et méthacrylique. L'invention concerne également un procédé utilisant cette composition et les fils revêtus de ladite composition.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo			SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kazakhstan	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali	UZ	Ouzbékistan
FR	France	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
GA	Gabon				

5

**COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR FILS DE VERRE,****PROCÉDÉ UTILISANT CETTE COMPOSITION****ET PRODUITS RÉSULTANTS**

10

15 La présente invention concerne une composition d'ensimage pour fils de verre, cette composition réagissant au rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons. La présente invention concerne également un procédé de production de fils de verre de renforcement utilisant cette composition ainsi que les fils de verre obtenus et les composites réalisés à partir des fils.

20 Dans la suite du texte, par « polymérisable », « polymériser » et « polymérisation » on entend respectivement « polymérisable et/ou réticulable », « polymériser et/ou réticuler » et « polymérisation et/ou réticulation »... De même, par « sous U.V. ou E.B. » et par « irradiation U.V. ou exposition E.B. », on entend respectivement « sous l'action d'un

25 rayonnement ultraviolet ou d'un faisceau d'électrons » et « irradiation par un rayonnement ultraviolet ou exposition à un faisceau d'électrons ».

La fabrication de fils de verre de renforcement se fait de façon connue à partir de filets de verre fondu s'écoulant des orifices de filières. Ces filets sont étirés sous forme de filaments continus, puis ces filaments sont rassemblés en

30 fils de base, lesquels sont ensuite collectés.

Avant leur rassemblement sous forme de fils, les filaments sont revêtus d'un ensimage par passage sur un organe enseigneur. Ce dépôt est nécessaire à l'obtention des fils et permet leur association avec d'autres matières

organiques et/ou inorganiques pour réaliser des composites.

L'ensimage sert en premier lieu de lubrifiant et protège les fils de l'abrasion résultant du frottement à grande vitesse des fils sur divers organes, lors du procédé précédemment cité.

- 5 L'ensimage peut également assurer, notamment après polymérisation, l'intégrité des fils susmentionnés, c'est-à-dire la liaison des filaments entre eux au sein des fils. Cette intégrité est notamment recherchée dans les applications textiles où les fils sont soumis à de fortes contraintes mécaniques. En effet, si les filaments sont peu solidaires les uns des autres, ils
- 10 se rompent plus facilement et viennent perturber le fonctionnement des machines textiles. Les fils non intègres sont, de plus, considérés comme difficiles à manipuler.

L'ensimage facilite également le mouillage et/ou l'imprégnation des fils par les matières à renforcer et aide à la création de liaisons entre lesdits fils et

15 lesdites matières. De la qualité de l'adhérence de la matière aux fils et de l'aptitude au mouillage et/ou à l'imprégnation des fils par la matière dépendent notamment les propriétés mécaniques des composites obtenus à partir de ladite matière et desdits fils.

Les compositions d'ensimage utilisées doivent être suffisamment stables,

20 notamment sous filière, et compatibles avec les vitesses d'étirage des filaments devant les traverser (jusqu'à plusieurs dizaines de mètres par seconde). Elles doivent notamment résister au cisaillement induit par le passage des filaments et bien mouiller leur surface auxdites vitesses. Il est également souhaitable que ces compositions présentent, après polymérisation,

25 un taux de conversion maximal (ce taux correspondant au rapport entre le taux de fonctions ayant réagi dans l'ensimage après polymérisation et le taux, dans l'ensimage, de fonctions réactives susceptibles de réagir, avant polymérisation) pour garantir notamment l'obtention de fils de verre de qualité constante (un ensimage présentant un taux de conversion très inférieur au

30 taux théorique attendu étant susceptible d'évoluer dans le temps).

La plupart des ensimages actuellement utilisés sont des ensimages aqueux simples à manipuler, mais devant être déposés en grandes quantités sur les filaments pour être efficaces. L'eau représente généralement 90 % en

- poids de ces ensimages (pour des raisons de viscosité notamment), ce qui oblige à sécher les fils avant leur utilisation comme renforts, l'eau pouvant nuire à la bonne adhérence entre les fils et les matières à renforcer. Ces séchages sont longs et coûteux, doivent être adaptés aux conditions de fabrication des fils et leur efficacité n'est pas toujours optimale. De plus, lorsqu'ils sont faits sur des enroulements de fils, ils entraînent des risques de migration irrégulière et/ou sélective des composants de l'ensimage au sein des enroulements (les ensimages aqueux ayant déjà tendance à se répartir sur les fils de façon irrégulière du fait de leur nature), et éventuellement des phénomènes de coloration des fils ou de déformation des enroulements. La déformation des enroulements s'observe également, en l'absence de séchage, sur les enroulements à bords droits (stratifils) de fils « fins » (c'est-à-dire présentant un « titre » ou « masse linéique » de 300-600 tex (g/km) ou moins) revêtus d'ensimages aqueux.
- 15 Quelques rares brevets décrivent des ensimages non aqueux mais ces ensimages font généralement appel à des solvants organiques délicats à manipuler et pouvant nuire à la santé des personnes se trouvant alentour parce que toxiques, et/ou posent des problèmes de viscosité qu'il convient de résoudre en chauffant ces ensimages ou en rajoutant des agents adéquats.
- 20 Le brevet EP-B1 243 275 décrit un ensimage comprenant au moins un oligomère mono ou polyinsaturé et un photoamorceur (du type radicalaire), cet ensimage réagissant aux rayonnements ultraviolets et étant utilisé dans un procédé particulier. Selon ce procédé, l'ensimage est déposé sur les filaments avant leur rassemblement en fils, puis les fils sont soumis à un rayonnement ultraviolet avant d'être bobinés de manière à polymériser l'ensimage et éviter le collage entre elles des spires de chaque enroulement, ce collage rendant le dévidage des fils difficile. Un tel procédé permet d'obtenir des fils intègres et directement manipulables. Cependant, l'ensimage polymérisé empêche le glissement des filaments les uns par rapport aux autres, cette absence de
- 25 mobilité entraînant l'éclatement, par dégradation mécanique de l'ensimage, des fils lorsqu'ils sont coupés et pouvant poser des problèmes dans les applications textiles où les fils utilisés doivent être à la fois intègres et souples (la souplesse des fils étant liée à la souplesse de l'ensimage et à la quantité
- 30

d'ensimage déposée). De plus, la perte au feu des fils obtenus est plutôt élevée et le taux de conversion après polymérisation excède difficilement 75 %.

Un autre ensimage (à base d'acrylates, de N vinylpyrrolidone et d'un  
5 photoamorceur radicalaire) réagissant aux rayonnements ultraviolets est mentionné dans le brevet EP 570 283 décrivant un procédé dans lequel l'irradiation des fils se fait sur les enroulements de fils pendant l'opération de bobinage. Les fils de verre obtenus présentent de bonnes caractéristiques mécaniques, un taux de conversion satisfaisant du fait du temps d'irradiation  
10 plus long et une perte au feu faible, mais leur intégrité n'est pas totalement satisfaisante. Augmenter la quantité d'ensimage déposée sur les fils (donc la perte au feu) pour améliorer l'intégrité apparaît cependant peu économique et pourrait conduire à des fils ensimés présentant une rigidité trop importante.

La présente invention a pour objet une composition d'ensimage améliorée  
15 pour fils de verre, cette composition rendant les fils aisément manipulables et leur conférant une souplesse compatible avec leurs traitements ultérieurs, cette composition conférant une bonne intégrité aux fils après polymérisation et à perte au feu faible et présentant un taux de conversion satisfaisant, cette composition protégeant en outre efficacement les fils de l'abrasion, leur  
20 conférant la possibilité d'être associés à différentes matières à renforcer en vue de réaliser des pièces composites présentant de bonnes propriétés mécaniques, étant particulièrement stable, notamment sous filière, et étant compatible avec les vitesses d'extrusion des filaments.

La présente invention a également pour objet un procédé amélioré de  
25 fabrication de fils de verre de renforcement, ainsi que des fils de verre améliorés de manipulation facile et aptes à renforcer efficacement des matières organiques et/ou inorganiques pour la réalisation de composites.

La composition d'ensimage selon l'invention est constituée d'une solution de viscosité inférieure ou égale à 400 cP (0,4 Pa.s) comprenant moins de 5 %  
30 en poids de solvant et comprenant au moins un système de base polymérisable sous U.V. ou E.B., ledit système de base comprenant au moins un composant de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive époxy et comprenant au moins 60 % en poids d'un ou

plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive choisie parmi les fonctions suivantes : époxy, hydroxy, vinyléther, acrylique et méthacrylique.

L'invention concerne aussi un procédé de production de fils de verre  
5 ensimés selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement, ledit procédé consistant à déposer à la surface des filaments  
10 en cours d'étirage et avant rassemblement des filaments en fils la composition d'ensimage précédemment définie.

L'invention concerne encore des fils revêtus d'un ensimage présentant la composition précédemment définie et/ou obtenus selon le procédé ci-dessus mentionné et les composites obtenus à partir desdits fils.

15 Par la suite, par « composant(s) "époxy" (respectivement "hydroxy", "vinyléther", "acrylique", "méthacrylique") », on entend « composant(s) présentant au moins une fonction réactive "époxy" (respectivement "hydroxy", "vinyléther", "acrylique", "méthacrylique") ».

Dans la composition selon l'invention, les solvants éventuels sont  
20 essentiellement des solvants organiques nécessaires à la mise en solution de certains composés polymérisables. La présence de ces solvants en quantité limitée ne requiert pas de traitements particuliers pour les éliminer ; dans la majeure partie des cas, les ensimages selon l'invention sont, de surcroît, totalement dénués de solvant, c'est-à-dire de composés jouant uniquement un  
25 rôle de solvant dans la solution.

Du fait de sa faible viscosité (inférieure ou égale à 400 cP et, de préférence, inférieure ou égale à 200 cP), la composition selon l'invention est compatible avec les conditions d'obtention des fils de verre imposées par le procédé direct, la viscosité de la composition étant choisie en fonction de la  
30 vitesse d'étirage (généralement de une à plusieurs dizaines de mètres par seconde) et du diamètre des filaments (entre 3 et 24 micromètres environ) amenés à la traverser. La composition selon l'invention présente également une vitesse de mouillage sur le fil compatible avec la vitesse d'étirage des fils.

Par « système de base polymérisable sous U.V. ou E.B. » selon l'invention, il faut comprendre le ou les composés indispensables à l'ensimage et ayant pour fonction essentielle de participer à la structure de l'ensimage, polymérisé, ces composés étant aptes à polymériser sous U.V. ou E.B. Le système de base représente généralement entre 60 et 100 % en poids de la composition d'ensimage selon l'invention et, de préférence, il représente entre 70 et 99 % en poids de ladite composition.

De préférence et en général selon l'invention, le ou les composants de masse moléculaire inférieure à 750 mentionnés dans la définition de l'invention sont de masse moléculaire inférieure à 500. De même, dans la plupart des cas selon l'invention et de façon préférée, ce ou ces composants sont des monomères (mono ou polyfonctionnels comme explicité ultérieurement), mais le système de base peut également comprendre des composants de masse moléculaire inférieure à 750 sous forme d'oligomères ou de polymères à fonctions partiellement polymérisées. Le système de base de la composition selon l'invention peut comprendre de 60 à 100 % en poids d'un ou plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750 présentant une ou plusieurs fonctions réactives parmi celles précédemment citées.

En plus du ou des composants de masse moléculaire inférieure à 750 précités, le système de base de la composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs autres composés polymérisables sous U.V. ou E.B., notamment un ou plusieurs composants époxy et/ou hydroxy et/ou vinyléther et/ou acrylique et/ou méthacrylique de masse moléculaire plus élevée.

Selon le mode de réalisation préféré de l'invention permettant d'obtenir des résultats particulièrement satisfaisants, le système de base de la composition définie selon l'invention est uniquement constitué d'un ou plusieurs composants époxy et/ou hydroxy et/ou vinyléther et/ou acrylique et/ou méthacrylique, et/ou est uniquement constitué d'un ou plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750.

De préférence également et en général selon l'invention, le système de base comprend entre 40 et 100 % en poids et avantageusement entre 60 et 100 % en poids d'un ou plusieurs composants époxy de masse moléculaire



inférieure à 750.

Le ou les composants époxy et/ou hydroxy et/ou vinyléther et/ou acrylique et/ou méthacrylique pouvant être utilisés dans le système de base peuvent présenter une (composants monofonctionnels) ou plusieurs fonctions réactives identiques (composants polyfonctionnels) ou différentes parmi les fonctions époxy, hydroxy, vinyléther, acrylique et méthacrylique.

De préférence, dans le système de base, la proportion de composant(s) monofonctionnel(s) est comprise entre 0 et 40 % en poids du système de base, la proportion de composant(s) polyfonctionnel(s) est comprise entre 60 et 100 % en poids du système de base et la proportion de composant(s) comprenant plus de deux fonctions réactives identiques choisies parmi celles précédemment citées est comprise entre 0 et 60 % en poids du système de base (dans le cas notamment où le système de base comprend uniquement des composants époxy cycloaliphatique, la proportion de composants comprenant plus de deux fonctions époxy cycloaliphatiques est préférentiellement nulle).

Les composants époxy du système de base peuvent être notamment un ou plusieurs des composants suivants : alkyl glycidyl éther ou alkyl époxyde à chaîne aliphatique C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> ; crésyl- ou phényl- ou nonylphényl- ou p-tert-butyl phényl- ou 2-éthylhexyl- etc... glycidyl éther ou époxyde ; limonène époxyde ; cyclohexène monoxyde (ce dernier étant un époxy cycloaliphatique) ; etc... (les composants précédents étant monofonctionnels) ; 1,4 butanediol- ou néopentylglycol- ou résorcinol- ou cyclohexane diméthanol- ou 1,6 hexanediol- ou dibromonéopentylglycol- etc... diglycidyl éther ou époxyde ; dérivé diépoxydé des bisphénols A ou F ; 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexane carboxylate ; bis-(3,4-époxy cyclohexyl) adipate (ces deux derniers époxy étant des époxy cycloaliphatiques) ; polyglycol diépoxyde ; diglycidyl ester de l'anhydride hexahydrophthalique ; triméthyloléthane- ou triméthylolpropane- etc... triglycidyléther ; triglycidyl éther d'huile de palme ; tétra (para-glycidoxyphényl) éthane ; polyglycidyl éther d'un polyol aliphatique ; polybutadiène époxydé ; résine époxyphénol novolaque ou époxy crésol novolaque ; etc...

Les éventuels composants hydroxy du système de base sont

essentiellement choisis parmi les alcools ou les polyols et peuvent servir en tant que flexibilisants et/ou réticulants (ils augmentent alors le taux de réticulation de l'ensimage) en fonction de leur conformation spatiale et du nombre de leurs groupements réactifs.

- 5 Ces composants hydroxy peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : caprolactone polyol ou ses dérivés ; polyol dérivé de l'éthylène glycol ou du propylène glycol ; triméthylolpropane éthoxylé ou propoxylé ; pentaérythritol éthoxylé ou propoxylé ; polyoxypropylène tétrol ; etc...

- De préférence, la proportion, dans le système de base, de composant(s) 10 présentant au moins une fonction réactive hydroxy mais ne présentant pas de fonction réactive époxy n'excède pas 40 % et avantageusement 30 % en poids dudit système de base, lesdits composants pouvant notamment ralentir la cinétique de polymérisation de l'ensimage. De préférence également, le 15 taux, dans le système de base, de composant(s) époxy est au moins égal au taux de composant(s) hydroxy ne présentant pas de fonction réactive époxy.

- Les éventuels composants vinyléther du système de base peuvent influencer sur la souplesse de l'ensimage polymérisé. Ces composants vinyléthers peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : hydroxyalkylvinyléther ; monomère ester aliphatique ou aromatique à 20 terminaison éther vinylique, en particulier issu d'acides tels que l'acide adipique ; 1,4 cyclohexane diméthanol monovinyléther ; butanediol monovinyléther ; isobutylvinyléther ; triéthylène glycol monovinyléther ; octadecylvinyléther ; uréthane alkylvinyléther ; uréthane phénylvinyléther etc... (les composants précédents étant monofonctionnels) ; cyclohexane 25 diméthanol- ou triéthylèneglycol- ou diéthylèneglycol- etc... divinyléther ; oligomère uréthane aliphatique ou aromatique à terminaison vinyléther ; etc...

De préférence, la proportion, dans le système de base, de composant(s) vinyléther ne présentant pas de fonction réactive époxy n'excède pas 40 % en poids dudit système de base.

- 30 Les éventuels composants acrylique et/ou méthacrylique du système de base peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : n-hexyl- ou cyclohexyl- ou octyl- ou isodecyl- ou lauryl- ou stéaryl- ou isobornyl- etc... acrylate ou méthacrylate ; 2 phénoxy éthyl- ou benzyl- etc... acrylate ou

- méthacrylate ; tétrahydrofurfuryl- ou 2 éthoxyéthyl- ou 2 méthoxyéthyl- ou 2 (2 éthoxy éthoxy) éthyl- ou glycidyl- ou 2 hydroxyéthyl carbamate d'isopropyl- ou 2 hydroxyéthyl carbamate de n-butyl- ou 2 hydroxyéthyl oxazolidone- etc... acrylate ou méthacrylate ; fluoroalkyl acrylate ; etc... (les composants
- 5 précédents étant monofonctionnels) ; triéthylène glycol- ou éthylène glycol- ou tétraéthylène glycol- ou polyéthylène glycol 200 à 600- ou 1-3 butylène glycol- ou 1-4 butanediol- ou diéthylène glycol- ou 1-6 hexanediol- ou néopentyl glycol- ou bisphénol A éthoxylé- ou diéthylcarbonate- etc... diacrylate ou diméthacrylate ; diol diacrylate ou diméthacrylate à chaîne
- 10 aliphatique  $C_{14}$ - $C_{15}$ , alkoxylé ou non ; tris (2-hydroxy éthyl isocyanurate)- ou pentaérythrytol- ou triméthylolpropane- etc... triacrylate ou triméthacrylate ; pentaérythrytol- ou ditriméthylolpropane- etc... tétraacrylate ou tétraméthacrylate ; dipentaérythrytol- etc... pentaacrylate ou pentaméthacrylate, tétrabromobisphénol A diacrylate ; etc...
- 15 Les composants précédemment cités peuvent être classés en deux catégories : les composants dont la polymérisation se fait par voie cationique, c'est-à-dire les composants époxy et/ou hydroxy et/ou vinyléther ; et les composants dont la polymérisation se fait par voie radicalaire, c'est-à-dire notamment les composants acrylique et/ou méthacrylique. De manière
- 20 générale, les compositions selon l'invention comprenant à la fois des composants polymérisables par voie cationique et des composants polymérisables par voie radicalaire sont plus souples après polymérisation (mais confèrent également une intégrité légèrement plus faible aux fils) que les compositions comprenant uniquement des composants polymérisables par voie
- 25 cationique. Ces premières compositions sont plus adaptées au revêtement de fils destinés à des applications textiles tandis que ces dernières compositions conviennent principalement au revêtement de fils destinés à être coupés. Avantageusement, selon l'invention, la proportion de composant(s) du système de base pouvant subir une polymérisation par voie radicalaire est
- 30 inférieure à 60 % en poids du système de base et, de préférence, inférieure à 40 % en poids du système de base.

Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, la composition d'ensimage comprend, en plus du système de base, au moins un

photoamorceur cationique permettant la polymérisation de l'ensimage par irradiation U.V. ou exposition E.B. Le ou les photoamorceurs cationiques pouvant être utilisés dans la composition d'ensimage selon l'invention peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : sel de diazonium tel que l'aryldiazonium tétrafluoroborate ; sel de diaryliodonium tel que le diaryliodonium hexafluoro arseniate ; sel de triarylsulfonium tel que le triarylsulfonium hexafluoroantimoniate ; triarylsulfonium hexafluorophosphate ; triarylsulfonium hexafluoroarseniate ; sel de triarylsélénium ; sel de dialkylphénacylsulfonium ; sel de ferrocénium ; alpha-sulfonyloxy cétone ; silylbenzyl éther etc... et sont, de préférence, des sels de triarylsulfonium. Ces photoamorceurs sont, en général, associés à des composés jouant éventuellement le rôle de solvants, tels que le carbonate de propylène ou le gamma-butyrolactone. De préférence, le taux de photoamorceur(s) cationique(s) présent(s) dans la composition d'ensimage ou apporté(s) à ladite composition pour permettre une bonne polymérisation est compris entre 1 et 5 % en poids de ladite composition.

Sous U.V. ou E.B., le ou les photoamorceurs cationiques libèrent des espèces cationiques induisant la polymérisation du ou des composants époxy et, le cas échéant, du ou des composants hydroxy et/ou vinyléther, et, éventuellement, libèrent des radicaux libres induisant, le cas échéant, la polymérisation du ou des composants acrylique(s) et/ou métacrylique(s).

En plus d'un photoamorceur cationique, la composition d'ensimage selon l'invention peut comprendre, dans le cas particulier où ladite composition comprend au moins un composant polymérisable par voie radicalaire, au moins un photoamorceur radicalaire, notamment quand le photoamorceur cationique utilisé ne libère pas de radicaux libres et/ou quand le taux de composés réagissant par voie radicalaire dépasse environ 40 % en poids du total des composés polymérisables sous U.V. ou E.B., la présence de ce photoamorceur radicalaire n'étant cependant pas indispensable. Le photoamorceur radicalaire peut consister notamment en une ou des cétones aromatiques telles que la 2-hydroxy 2-méthyl 1-phényl propane 1-one, la 1-hydroxy cyclohexyl phényl cétone, etc... Son taux est proportionnel au taux de composés polymérisables par voie radicalaire présents dans l'ensimage et n'excède pas 8 % en poids de

l'ensemble desdits composés.

Outre le système de base et, le cas échéant, le ou les photoamorceurs, la composition d'ensimage selon l'invention peut comprendre des additifs en faible quantité, ces additifs donnant des propriétés particulières à la composition d'ensimage mais ne participant pas de manière essentielle à la structure de l'ensimage, contrairement au système de base. Même si ces additifs sont à distinguer du système de base, ils peuvent être néanmoins polymérisables sous U.V. ou E.B. comme les composés du système de base.

La composition selon l'invention peut notamment comprendre, à titre d'additif(s), au moins un agent de couplage permettant d'accrocher l'ensimage sur le verre, la proportion d'agent(s) de couplage dans l'ensimage étant comprise entre 0 et 15 % en poids de l'ensimage. Ce ou ces agents de couplage présentent de préférence une masse moléculaire inférieure à 500 et ne portent pas de fonctions aminées primaires ou secondaires, lesdites fonctions pouvant notamment neutraliser les espèces cationiques (par exemple les acides de Lewis) libérées par les photoamorceurs cationiques. Les agents de couplage peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ; gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane ; triméthoxysilane polyéthoxylé-propoxylé ; gamma-acryloxypropyltriméthoxysilane ; vinyle triméthoxysilane ; etc... (les composants précédents étant des silanes) ; titanate ; zirconate ; siloxanne ; etc...

La composition selon l'invention peut également comprendre, à titre d'additif(s), au moins un agent filmogène jouant uniquement un rôle d'agent de glissement et facilitant le fibrage, dans des proportions comprises entre 0 et 15 % en poids et de préférence entre 0 et 10 % en poids. La présence d'agent(s) filmogène(s) empêche un frottement important des filaments sur le dispositif ensimeur lorsque les filaments sont très fins et/ou étirés à grande vitesse (plus de 40 m/s), ces agents étant cependant coûteux et pouvant entraîner une diminution des caractéristiques mécaniques des composites. Ces agents de fibrage peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : silicone ; siloxanne fonctionnalisé époxy ou non ; dérivé de silicones tel que l'huile de silicone, polysiloxanne tel que le glycidyl(n)polydiméthyl siloxanne ou l'alpha-oméga acryloxypolydiméthyl siloxanne, etc...

La composition selon l'invention peut également comprendre, à titre d'additif(s), au moins un agent de mise en oeuvre textile jouant essentiellement un rôle de lubrifiant, dans des proportions comprises entre 0 et 10 % en poids et, de préférence, comprises entre 0 et 5 % en poids. Les agents textiles peuvent être un ou plusieurs des composants suivants : ester gras (éventuellement éthoxylé ou propoxylé) ou dérivé des glycols (notamment de l'éthylène ou du propylène glycol) tels que l'adipate d'éthylène glycol, le palmitate d'isopropyle ou de cétyle, le stéarate d'isobutyle ou d'isopropyle, le laurate de décyle, un polyéthylène glycol ou polypropylène glycol de poids moléculaire inférieur à 2000, etc...

L'ensimage peut également comprendre, à titre d'additif(s), au moins un agent d'adaptation aux matières à renforcer, dans le cas des matières cimentaires notamment.

La composition d'ensimage selon l'invention protège efficacement les fils de l'abrasion, est stable notamment sous filière, compatible avec les vitesses d'étirage des filaments et ne nécessite pas le recours à une opération de séchage. La stabilité de la composition d'ensimage peut être accrue lorsque la composition ne comprend pas de photoamorceur cationique. Aussi peut-il être intéressant d'utiliser la composition selon l'invention ne comprenant pas de photoamorceur cationique et de n'apporter à ladite composition le ou lesdits photoamorceurs que lorsque les fils ensimés sont prêts à être soumis à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons visant à polymériser l'ensimage.

Lorsque la composition selon l'invention est déposée sur les filaments en cours d'étirage, elle se répartit très rapidement sur toute leur surface et forme un véritable film de protection pour chacun d'entre eux. Le fil obtenu par rassemblement des filaments et revêtu de la composition non encore polymérisée est ainsi constitué d'un faisceau de filaments gainés qui peuvent glisser les uns sur les autres, ce fil présentant alors une souplesse importante, particulièrement avantageuse dans le cas où ce fil est destiné à être coupé, le gainage des filaments offrant en outre une protection supplémentaire contre l'abrasion.

Un tel fil ne présente pas une intégrité au sens ordinaire du terme, c'est-

à-dire qu'il n'est pas constitué de filaments fixés entre eux grâce, notamment, à une liaison par collage provoquée par un ou plusieurs constituants de l'ensimage telle que peuvent la provoquer des agents filmogènes collants présents en quantité importante dans un ensimage. Malgré cela, ce fil revêtu  
5 de la composition non encore polymérisée est aisément manipulable et, lorsqu'il est bobiné sous forme d'enroulements, peut facilement être extrait des enroulements sans avoir subi au préalable de traitement de polymérisation de l'ensimage. Les fils revêtus de la composition d'ensimage non encore polymérisée ont par ailleurs une très bonne aptitude au mouillage et à  
10 l'imprégnation par des matières à renforcer, l'imprégnation plus rapide permettant un gain de productivité et les composites obtenus présentant un aspect plus homogène et certaines propriétés mécaniques améliorées.

L'intégrité proprement dite des fils par collage des filaments le constituant est obtenue après polymérisation de la composition d'ensimage par  
15 irradiation U.V. ou exposition E.B. Cette intégrité est recherchée au niveau des fils devant subir de fortes contraintes mécaniques lors de leur mise en oeuvre (applications textiles) ou au niveau des fils coupés destinés à renforcer des matières organiques et/ou inorganiques ; il est préférable, dans de tels cas, d'effectuer la polymérisation de l'ensimage avant respectivement la mise en  
20 oeuvre des fils dans des applications textiles ou l'association des fils coupés avec une matière à renforcer.

L'intégrité obtenue après polymérisation de l'ensimage est importante alors que le taux d'ensimage polymérisé sur les fils est relativement faible (la perte au feu des fils revêtus de la composition d'ensimage et/ou obtenus selon  
25 le procédé de l'invention n'excédant pas 3 % en poids). La quantité de composition d'ensimage devant être déposée sur les fils pour être efficace est avantageusement peu importante et permet cependant d'obtenir des fils présentant de très bonnes caractéristiques, dont l'intégrité. Cette intégrité, à perte au feu faible, obtenue en utilisant une composition selon l'invention  
30 comprenant au moins un photoamorceur cationique est meilleure que l'intégrité obtenue dans les mêmes conditions en utilisant la plupart des compositions d'ensimage traditionnelles réagissant sous U.V. ou E.B., et notamment en utilisant une composition telle que celle décrite dans le brevet EP 570 283. A

titre indicatif, l'intégrité obtenue pour une perte au feu de 1 % avec les compositions d'ensimage selon l'invention comprenant (ou auxquelles a été apporté) au moins un photoamorceur cationique, correspond à une intégrité obtenue pour une perte au feu de 2,5 % avec une composition similaire mais

5 comprenant uniquement des composants réagissant par voie radicalaire et des photoamorceurs radicalaires.

La composition d'ensimage selon l'invention présente également après polymérisation un taux de conversion plus proche du taux théorique attendu que celui obtenu dans les mêmes conditions pour les ensimages traditionnels réagissant sous U.V. ou E.B. En effet, dans les ensimages traditionnels,

10 notamment les ensimages comprenant des composés polymérisables par voie radicalaire et des photoamorceurs radicalaires, l'arrêt de la polymérisation intervient dès la fin de l'irradiation U.V. ou de l'exposition E.B. par consommation des radicaux libres formés. Dans la composition d'ensimage

15 selon l'invention, les acides de Lewis issus de la décomposition du photoamorceur subsistent et permettent la poursuite de la polymérisation. De préférence, les fils ensimés selon l'invention sont soumis à une phase de mûrissement après polymérisation afin d'obtenir un taux de conversion satisfaisant.

20 Les fils peuvent être associés avantageusement à différentes matières à renforcer en vue de la réalisation de pièces composites présentant de bonnes propriétés mécaniques. La composition selon l'invention confère en effet aux fils une bonne compatibilité avec les matières à renforcer, notamment avec les matières organiques et en particulier avec les matières époxy, mais également

25 avec les matières minérales telles que les matières cimentaires. Elle permet également l'imprégnation des fils ensimés par la matière à renforcer. Cette composition est particulièrement adaptée pour la production de fils continus collectés sous forme de stratifils, de gâteaux, de cops, de mats..., ou pour la production de fils coupés, ces différents fils étant composés de filaments de

30 diamètre pouvant aller de 3 à environ 24 microns. La composition d'ensimage selon l'invention est notamment adaptée à la production de fils fins (de titre allant notamment de 68 à 136 tex) collectés sous forme de stratifils, contrairement aux ensimages aqueux traditionnels.



La composition d'ensimage selon l'invention est déposée  
avantageusement au cours du procédé selon l'invention sur des filaments  
destinés à être rassemblés en fils puis est polymérisée sous U.V. ou E.B.,  
l'irradiation U.V. ou l'exposition E.B. pouvant être effectuée à différents stades  
5 du procédé. L'irradiation ou l'exposition peut notamment se faire pendant le  
procédé direct de production des fils après dépôt de l'ensimage sur les  
filaments et avant collecte des fils ensimés. L'irradiation ou l'exposition peut  
également se faire pendant la collecte des fils ensimés, de même qu'elle peut  
se faire après l'opération de collecte, préalablement ou simultanément à la  
10 réalisation d'un composite par association des fils ensimés à une matière  
organique.

De préférence, l'irradiation ou l'exposition se fait en présence d'au moins  
un photoamorceur cationique, ce photoamorceur se trouvant déjà dans la  
composition d'ensimage telle que déposée sur les filaments et/ou étant  
15 apporté à ladite composition ultérieurement avant irradiation U.V. ou  
exposition E.B., notamment par l'intermédiaire d'une matière (par exemple un  
liant ou une matière à renforcer) associée aux fils de verre ensimés.

Dans le cas où la composition d'ensimage déposée sur les filaments selon  
le procédé de l'invention comprend au moins un photoamorceur cationique,  
20 l'irradiation U.V. ou l'exposition E.B. peut se faire au niveau des filaments  
ensimés ou au niveau des fils ensimés sur une partie de leur trajet avant  
collecte, sur le modèle des procédés respectivement décrits dans les brevets  
US 4 042 360 et EP 243 275. Si les fils sont collectés sous forme  
d'enroulements, l'irradiation U.V. peut également se faire sur les enroulements  
25 pendant l'opération de bobinage sur le modèle du procédé décrit dans le brevet  
EP 570 283. L'irradiation U.V. ou l'exposition E.B. avant collecte des fils et/ou  
sur des enroulements de fils ensimés est particulièrement préférée dans le cas  
où les fils sont destinés à des applications textiles.

Les fils obtenus après rassemblement des filaments peuvent non  
30 seulement être collectés sous forme d'enroulements sur un support en rotation  
mais peuvent également être collectés sur des supports récepteurs en  
translation. Notamment, les fils peuvent être projetés par un organe servant  
également à les étirer, vers la surface de collecte se déplaçant

transversalement à la direction des fils projetés en vue d'obtenir une nappe de fils continus entremêlés appelée « mat », auquel cas l'irradiation U.V. ou l'exposition E.B. peut se faire non seulement avant collecte comme décrit précédemment (l'ensimage déposé sur les filaments comprenant alors au moins un photoamorceur cationique), mais également pendant la collecte, sur les fils répartis sur la surface de collecte. Le cas échéant, un liant (ce liant pouvant, éventuellement, comprendre et apporter à l'ensimage un photoamorceur cationique) peut avoir été projeté sur le mat avant irradiation U.V. ou exposition E.B. et l'irradiation ou l'exposition peut permettre de polymériser à la fois le liant et l'ensimage.

Les fils peuvent également être coupés avant collecte par un organe servant également à les étirer, les fils coupés étant collectés sur des supports récepteurs en translation, auquel cas l'irradiation U.V. ou l'exposition E.B. se fait préférentiellement au niveau des fils coupés (l'ensimage déposé sur les filaments comprenant dans ce cas avantageusement au moins un photoamorceur cationique), par exemple entre l'organe de coupe et le support récepteur et/ou sur le support récepteur et/ou entre un premier support récepteur et un second support récepteur...

Les fils peuvent également être collectés sans avoir été soumis à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons, l'irradiation U.V. ou l'exposition E.B. se faisant ultérieurement. Notamment, les fils peuvent être collectés sous forme d'enroulements, puis être extraits desdits enroulements pour subir des traitements supplémentaires (par exemple pour être coupés par un organe servant également à les entraîner mécaniquement), l'irradiation ou l'exposition pouvant se faire sur les fils avant, pendant ou après le ou les traitements supplémentaires (notamment pour la coupe, l'irradiation ou l'exposition peut se faire entre l'organe de coupe et l'organe de collecte des fils coupés ou sur l'organe de collecte...).

Les fils peuvent également être collectés sans avoir été soumis à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons, puis être irradiés ou exposés après association avec une matière organique lors de la réalisation d'un composite, ladite matière comprenant, éventuellement, au moins un photoamorceur cationique. Selon la matière organique utilisée, l'irradiation

U.V. ou l'exposition E.B. peut s'accompagner d'un traitement thermique ou d'un autre traitement par rayonnement actinique etc...

5 L'irradiation U.V. ou exposition E.B. peut également se faire après association des fils de verre ensimés et d'une matière organique de la façon suivante : après étirage, les filaments de verre sont enduits de la composition d'ensimage selon l'invention et rassemblés en fils alors que simultanément on extrude et on entraîne une matière organique thermoplastique, les trajets suivis par les fils de verre et la matière organique convergeant l'un vers l'autre avant  
10 que ladite matière et lesdits fils ne soient rassemblés en au moins un fil ou ruban composite, ledit fil ou ruban composite étant soumis à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons sur une partie de son trajet avant collecte. Ce procédé de fabrication d'un fil ou ruban composite se fait par exemple sur le modèle du procédé décrit dans le brevet EP O 367 661.

15 Les fils de verre revêtus de l'ensimage selon l'invention et/ou obtenus selon le procédé de l'invention sont revêtus d'un ensimage non polymérisé, ou d'un ensimage polymérisé après irradiation U.V. ou exposition E.B.

Ces fils sont aisément manipulables et présentent, après polymérisation, des caractéristiques d'intégrité et un taux de conversion de l'ensimage améliorés. De façon surprenante, des propriétés comme la résistance à la  
20 traction des fils selon l'invention peuvent être améliorées par une phase de mûrissement (début de vieillissement) des fils.

Les fils de verre ensimés selon l'invention présentent une perte au feu avantageusement inférieure à 3 % et de préférence inférieure à 2 %. La faible quantité d'ensimage déposée sur le fil permet de réduire considérablement les  
25 problèmes de collage entre fils, notamment lorsqu'ils sont collectés sous forme d'enroulements, permet également une meilleure ouverture du fil lors de l'imprégnation par une matière à renforcer et est économiquement avantageuse.

30 Les fils de verre obtenus selon l'invention peuvent se trouver sous différentes formes nécessitant ou non des traitements supplémentaires des fils. Les fils de verre selon l'invention peuvent ainsi se présenter sous forme de fils continus, de fils coupés, peuvent avoir été assemblés sous forme de tresses, de rubans, de mats ou de réseaux, tissés ou non...

Les composites avantageusement obtenus par association de fils de verre selon l'invention et d'au moins une matière organique et/ou inorganique (le taux de verre au sein de ces composites étant généralement compris entre 30 et 70 % en poids) présentent de bonnes propriétés mécaniques comme illustré ci-après dans les exemples.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples suivants donnant, à titre illustratif mais non exhaustif, des compositions d'ensimage selon l'invention et des caractéristiques des fils revêtus de ces compositions ou des caractéristiques des composites comprenant lesdits fils.

### EXEMPLE 1

Des filaments de 9  $\mu\text{m}$  de diamètre obtenus par étirage de filets de verre selon le procédé de l'invention sont revêtus de l'ensimage de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

#### 15 Composants du système de base de masse moléculaire inférieure à 750 :

- mélange à base de 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexane carboxylate <sup>(1)</sup> 34,0 %
- mélange à base d'époxyde monofonctionnel <sup>(2)</sup> 31,5 %
- mélange à base d'époxyde difonctionnel cycloaliphatique <sup>(3)</sup> 16,0 %

#### 20 Photoamorceur cationique :

- mélange de triarylsulfonium hexafluoroantimoniate (50 %) et de carbonate de propylène (50 %) <sup>(4)</sup> 4,0 %

#### Additifs :

- agent de couplage gamma-méthacryloxypropyl triméthoxysilane <sup>(5)</sup> 10,0 %
- 25 • agent textile adipate d'éthylèneglycol <sup>(6)</sup> 4,5 %

La composition d'ensimage présente une viscosité de  $52 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (52 cP) à 25°C. Les filaments sont rassemblés en fils, lesquels sont bobinés sur des cops et soumis pendant le bobinage à un rayonnement U.V. émis par un tube à vapeur de mercure d'une puissance de 120 watts par centimètre linéaire de tube, chaque couche de fil étant exposée directement au rayonnement pendant environ 1 seconde.

Les fils sont ensuite extraits des cops pour mesurer leur force de rupture en traction dans les conditions définies par la norme ISO 3341. Les résultats

sont rapportés dans le tableau comparatif I en annexe donnant également le titre et la perte au feu des fils obtenus.

A partir des fils obtenus, des plaques composites à fils parallèles sont réalisées conformément à la norme NF 57152. La résine renforcée est la résine polyester M 402 commercialisée sous cette référence par la Société CIBA-GEIGY à laquelle on ajoute, pour 100 parts en poids de résine polyester, 20 parts d'un assouplisseur commercialisé sous la référence « F 8010 C » par la société CRAY-VALLEY, 16,5 parts de styrène et 1,5 parts d'un accélérateur commercialisé sous la référence « THM 60 » par la société CIBA-GEIGY.

Les propriétés mécaniques présentées par ces plaques, en flexion et en cisaillement, sont mesurées respectivement selon les normes ISO 178 et ISO 4585. Ces propriétés sont mesurées avant vieillissement et après immersion de ces plaques dans l'eau à 98°C pendant 24 h.

Les résultats obtenus sur 8 à 10 éprouvettes sont rapportés dans le tableau comparatif II en annexe donnant le taux de verre en poids des plaques réalisées, le type de résine utilisée pour les plaques, la contrainte de rupture en flexion, pour le taux de verre précité et pour un taux de verre ramené à 100%, avant et après vieillissement, et la contrainte de rupture en cisaillement avant et après vieillissement. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

20

### EXEMPLE 2

A partir des fils obtenus dans l'exemple 1, des plaques composites sont réalisées comme dans l'exemple 1, la résine renforcée étant cette fois la résine époxy CY 205 commercialisée sous cette référence par la société CIBA-GEIGY, à laquelle on ajoute, pour 100 parts en poids de résine époxy, 32 parts en poids d'un durcisseur commercialisé sous la référence « HT 972 » par la société CIBA-GEIGY.

Les propriétés mécaniques des plaques obtenues sont mesurées comme décrit dans l'exemple 1, avant vieillissement et après immersion des plaques dans l'eau à 98°C pendant cette fois 72 heures et sont rapportées dans le tableau comparatif II en annexe.

30

### EXEMPLE 3

Des filaments obtenus selon l'invention sont revêtus de l'ensimage de composition suivante (pourcentages pondéraux) :

Composants du système de base de masse moléculaire inférieure à 750 :

- triméthylol propane triglycidyl éther<sup>(7)</sup> 35,0 %
- crésylglycidyl éther<sup>(8)</sup> 26,0 %
- 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexane carboxylate<sup>(9)</sup> 15,0 %

5 Photoamorceur cationique :

- mélange de triarylsulfonium hexafluoroantimoniate (50 %) et de carbonate de propylène (50 %)<sup>(4)</sup> 4,0 %

Additifs :

- 10 • agent de couplage gamma(dialkoxyphényl) propyltriméthoxy-silane<sup>(10)</sup> 10,0 %
- agent filmogène  $\alpha$ ,  $\omega$ -glycidoxy-alkylpolydiméthylsiloxane<sup>(11)</sup> 10,0 %

La composition d'ensimage en question présente une viscosité de  $64.10^{-3}$  Pa.s (64 cP) à 20°C. Les filaments sont rassemblés en fils, lesquels fils sont ensuite coupés par un organe servant à les étirer, les fils étant collectés sur un

15 convoyeur en mouvement et soumis sur ledit convoyeur à un rayonnement ultraviolet émis par un tube à vapeur de mercure d'une puissance de 80 watts par centimètre linéaire de tube, le temps d'exposition de chacun des fils coupés étant de l'ordre de 5 secondes.

Le diamètre filamenteux des fils obtenus est de 14  $\mu$ m et leur perte au

20 feu est de 2 % en poids.

**EXEMPLE 4**

Des fils ensimés et irradiés sont obtenus de la même façon que dans l'exemple 1, la composition d'ensimage utilisée étant cependant la suivante (en pourcentages pondéraux) :

25 Composants du système de base de masse moléculaire inférieure à 750 :

- 1,2 époxyhexadécane<sup>(12)</sup> 20,0 %
- triméthylolpropane triglycidyléther<sup>(7)</sup> 25,0 %
- 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexanecarboxylate<sup>(9)</sup> 18,0 %
- 1,4-cyclohexane diméthanol divinyléther<sup>(13)</sup> 20,0 %

30 Photoamorceur cationique

- mélange de triarylsulfonium hexafluoroantimoniate (50 %) et de carbonate de propylène (50 %)<sup>(4)</sup> 4,0 %

Additif

- agent de couplage gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane<sup>(5)</sup> 8,0 %
- agent textile stéarate d'isobutyle 5,0 %

La composition d'ensimage présente une viscosité de  $40 \cdot 10^{-3}$  Pa.s  
 5 (40 cP) à 25°C.

Les caractéristiques des fils obtenus sont déterminées comme dans l'exemple 1 et rapportées dans le tableau comparatif I.

**EXEMPLE 5**

Des fils ensimés et irradiés sont obtenus comme dans l'exemple 1, les fils  
 10 étant cependant bobinés pendant 1800 secondes sur des supports de façon à donner des enroulements appelés « gâteaux » et la composition d'ensimage utilisée étant cependant la suivante (pourcentages pondéraux) :

Composants du système de base de masse moléculaire inférieure à 750 :

- 1,2-époxyhexadécane<sup>(12)</sup> 13,0 %
- 15 • mélange à base d'époxyde difonctionnel cycloaliphatique<sup>(3)</sup> 20,0 %
- triéthylène glycol divinyl éther<sup>(15)</sup> 30,0 %

Composant du système de base de masse moléculaire supérieure à 750 :

- polyglycidyl éther d'huile de palme<sup>(14)</sup> 20,0 %

Photoamorceur cationique :

- 20 • mélange de triarylsulfonium hexafluoroantimoniate (50 %) 4,0 %  
 et de carbonate de propylène (50 %)<sup>(4)</sup>

Additifs :

- agent de couplage gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane<sup>(5)</sup> 8,0 %
- agent textile adipate d'éthylène glycol<sup>(6)</sup> 5,0 %

25 La composition d'ensimage en question présente une viscosité de  $48 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (48 cP) à 22°C. Les caractéristiques des fils obtenus sont déterminées comme dans l'exemple 1 et rapportées dans le tableau comparatif I.

Des plaques composites sont réalisées de la même façon que dans  
 30 l'exemple 2 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées comme dans l'exemple 2 sont rapportées dans le tableau comparatif II en annexe.

**EXEMPLE 6**

Des fils ensimés et irradiés sont obtenus comme dans l'exemple 1, les fils

22

étant cependant bobinés pendant 1200 secondes sur des gâteaux et la composition d'ensimage étant cependant la suivante (en pourcentages pondéraux) :

Composants du système de base de masse moléculaire inférieure à 750 :

- |   |  |        |
|---|--|--------|
| 5 | • triméthylol propane triglycidyl éther <sup>(7)</sup>                       | 20,0 % |
|   | • 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexanecarboxylate <sup>(9)</sup> | 25,0 % |
|   | • 1,2-époxy hexadécane <sup>(12)</sup>                                       | 16,0 % |
|   | • 1,6 hexanediol diacrylate <sup>(16)</sup>                                  | 25,0 % |

Photoamorceur cationique :

- |    |   |       |
|----|---|-------|
| 10 | • mélange de triarylsulfonium hexafluoroantimoniate (50 %) et de carbonate de propylène (50 %) <sup>(4)</sup> | 4,0 % |
|----|---|-------|

Additif :

- |    |   |      |
|----|---|------|
| 15 | • agent de couplage triméthoxysilane polyéthoxylé <sup>(17)</sup> | 10 % |
|----|---|------|

La composition d'ensimage présente une viscosité de  $52 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (52 cP) à 20°C. Les caractéristiques des fils obtenus sont déterminées comme dans l'exemple 1 et rapportées dans le tableau comparatif I.

A partir des fils obtenus, des plaques composites sont réalisées de la même façon que dans l'exemple 1 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées comme dans l'exemple 1 sont rapportées dans le tableau comparatif II.

### EXEMPLE 7

A partir des fils obtenus dans l'exemple 6, des plaques composites sont réalisées comme dans l'exemple 2 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 sont rapportées dans le tableau comparatif II.

### EXEMPLE 8

Des fils ensimés et irradiés sont obtenus comme dans l'exemple 1, la composition d'ensimage étant cependant la suivante (pourcentages pondéraux) :

Composants du système de base de masse moléculaire inférieure à 750 :

- |    |  |        |
|----|--|--------|
| 30 | • triméthylol propane triglycidyl éther <sup>(7)</sup>                       | 20,0 % |
|    | • 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexanecarboxylate <sup>(9)</sup> | 20,0 % |
|    | • triéthylène glycol divinyl éther <sup>(15)</sup>                           | 15,0 % |



23

- lauryl acrylate<sup>(18)</sup> 13,0 %
- N vinyl pyrrolidone 15,0 %

Photoamorceur cationique :

- mélange de triarylsulfonium hexafluoroantimoniate (50 %) 5
- et de carbonate de propylène (50 %)<sup>(4)</sup> 4,0 %

Additifs :

- agent de couplage triméthoxysilane polyéthoxylé<sup>(17)</sup> 8,0 %
- agent textile adipate d'éthylène glycol<sup>(6)</sup> 5,0 %

La composition d'ensimage présente une viscosité de  $44.10^{-3}$  Pa.s  
 10 (44 cP) à 25°C. Les caractéristiques des fils obtenus sont déterminées comme dans l'exemple 1 et rapportées dans le tableau comparatif I.

A partir des fils obtenus, des plaques composites sont réalisées comme dans l'exemple 1 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées comme dans l'exemple 1 sont rapportées dans le tableau comparatif II.

15

**EXEMPLE 9**

A partir des fils obtenus dans l'exemple 8, des plaques composites sont réalisées comme dans l'exemple 2 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 sont rapportées dans le tableau comparatif II.

20

**EXEMPLE COMPARATIF I**

Des fils ensimés et irradiés sont obtenus comme dans l'exemple 1, la composition d'ensimage étant cependant la suivante (pourcentages pondéraux) :

- phénoxy acrylate<sup>(19)</sup> 20,0 %
- 25 • ester acrylate<sup>(20)</sup> 20,0 %
- triméthylolpropane triacrylate triéthoxylé<sup>(21)</sup> 14,0 %
- silicone hexaacrylate<sup>(22)</sup> 7,5 %
- N vinyl pyrrolidone 20,0 %
- photoamorceur radicalaire 1-hydroxy cyclohexylphenylcétone<sup>(23)</sup> 10,0 %
- 30 • agent de couplage gamma-aminopropyltriéthoxysilane<sup>(24)</sup> 6,0 %
- agent textile adipate d'éthylène glycol<sup>(6)</sup> 2,5 %

La composition d'ensimage présente une viscosité de  $60.10^{-3}$  Pa.s  
 (60 cP) à 20°C. Les caractéristiques des fils obtenus sont déterminées comme

dans l'exemple 1 et rapportées dans le tableau comparatif I.

A partir des fils obtenus, des plaques composites sont réalisées comme dans l'exemple 2 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées, comme dans l'exemple 2 sont rapportées dans le tableau comparatif II.

5

## EXEMPLE COMPARATIF II

Des fils ensimés et soumis à un rayonnement ultraviolet sont obtenus de la même façon que dans l'exemple 6, la composition d'ensimage utilisée étant cependant la suivante (en pourcentages pondéraux) :

	• carbonate diacrylate <sup>(25)</sup>	14,5 %
10	• triméthylol propane triacrylate triéthoxylé <sup>(21)</sup>	19,0 %
	• silicone hexaacrylate <sup>(22)</sup>	14,5 %
	• N vinyl pyrrolidone	33,0 %
	• photoamorceur radicalaire 1-hydroxy cyclohexylphénylcétone <sup>(23)</sup>	9,5 %
	• agent de couplage triméthoxysilane polyéthoxylé <sup>(17)</sup>	5,0 %
15	• agent textile adipate d'éthylène glycol <sup>(6)</sup>	4,5 %

La composition d'ensimage présente une viscosité de  $40.10^{-3}$  Pa.s (40 cP) à 20°C. Les caractéristiques des fils obtenus sont déterminées comme dans l'exemple 1 et rapportées dans le tableau comparatif I.

A partir des fils obtenus, des plaques composites sont réalisées comme dans l'exemple 2 et les propriétés mécaniques de ces plaques mesurées, comme dans l'exemple 2 sont rapportées dans le tableau comparatif II.

On observe dans les différents exemples précédents que les fils revêtus d'ensimage selon l'invention sont aisément manipulables, présentent une faible perte au feu, et présentent de bonnes propriétés de résistance à la traction. De façon remarquable et avantageuse, les propriétés de résistance à la traction des fils revêtus d'ensimage selon l'invention sont améliorées après un début de vieillissement dans l'eau.

Les fils ensimés selon l'invention permettent d'obtenir des composites présentant des propriétés mécaniques au moins aussi bonnes, voire meilleures, que celles des composites obtenus à partir de fils revêtus d'ensimages comprenant uniquement des composants réagissant par voie radicalaire et des photoamorceurs radicalaires.

Les fils de verre selon l'invention peuvent servir à diverses applications,

par exemple à des applications textiles telles que la fabrication de chaînes par ourdissage, ou directement à des applications de renforcement telles que le renforcement de matières organiques (par exemple des matières plastiques) ou inorganiques (par exemple des matières cimentaires) pour obtenir des produits composites.

---

**Références :**

- (1) Commercialisé sous la référence « UVR 6100 » par la société UNION CARBIDE
- (2) Commercialisé sous la référence « UVR 6200 » par la société UNION CARBIDE
- 10 (3) Commercialisée sous la référence « UVR 6379 » par la société UNION CARBIDE
- (4) Commercialisé sous la référence « UVI 6974 » par la société UNION CARBIDE
- (5) Commercialisé sous la référence « Silquest A 174 » par la société OSI
- (6) Commercialisé sous la référence « Uraplast S 5 672 » par la société D.S.M.
- (7) Commercialisé sous la référence « Heloxy 5048 » par la société SHELL
- 15 (8) Commercialisé sous la référence « Heloxy 62 » par la société SHELL
- (9) Commercialisée sous la référence « UVR 6110 » par la société UNION CARBIDE
- (10) Commercialisé sous la référence « Silquest A 11648 » par la société OSI
- (11) Commercialisé sous la référence « Tégo SI 2130 » par la société GOLDSCHMIDT
- (12) Commercialisé sous la référence « UVR 6216 » par la société UNION CARBIDE
- 20 (13) Commercialisé sous la référence « C.H.V.E. » par la société INTERNATIONAL SPECIALITY PRODUCTS
- (14) Commercialisé sous la référence « Heloxy 505 » par la société SHELL
- (15) Commercialisé sous la référence « D.V.E. 3 » par la société INTERNATIONAL SPECIALITY PRODUCTS
- (16) Commercialisé sous la référence « H.D.D.A. » par la société UNION CHIMIQUE BELGE
- (17) Commercialisé sous la référence « Silquest A 1230 » par la société OSI
- 25 (18) Commercialisé sous la référence « SR 335 » par la société CRAY-VALLEY
- (19) Commercialisé sous la référence « SR 339 » par la société CRAY-VALLEY
- (20) Commercialisé sous la référence « SR 491 » par la société CRAY-VALLEY
- (21) Commercialisé sous la référence « SR 454 » par la société CRAY-VALLEY
- (22) Commercialisé sous la référence « Ebecryl 1360 » par la société UNION CHIMIQUE BELGE
- 30 (23) Commercialisé sous la référence « Irgacure 184 » par la société CIBA-GEIGY
- (24) Commercialisé sous la référence « Silquest A 1100 » par la société OSI
- (25) Commercialisé sous la référence « CL 993 » par la société AKCROS

TABLEAU COMPARATIF I

	Ex. 1	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 8	Ex. comp. I	Ex. comp. II
Titre (tex)	70,7	70,6	67,5	70,6	67,2	68,8	70,4
Perte au feu (%)	0,9	1,2	1,1	1,3	1,1	1,3	1,1
Force de rupture en traction (N)	42,90	33,74	33,93	42,90	39,52	31,38	36,77

TABLEAU COMPARATIF II

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. comp I	Ex. comp. II
Taux de verre (%)	70,00	67,11	71,73	71,20	70,89	70,23	69,26	68,20	70,20
Résine utilisée	polyester	époxy	époxy	polyester	époxy	polyester	époxy	époxy	époxy
Contrainte de rupture en flexion (MPa)									
• Avant vieillissement $\sigma$	1184 (39)	1068	1129 (30)	1175 (49)	1131 (17)	1145 (41)	1087	941 (22)	999 (24)
• Après vieillissement $\sigma$	787 (13)	804	787 (13)	746 (23)	814 (23)	689 (17)	668	792 (12)	374 (6)
Contrainte de rupture en flexion pour 100 % de verre (MPa)									
• Avant vieillissement $\sigma$	2247 (74)	2063	2029 (54)	2175 (91)	2069 (31)	2163 (77)	2036	1822 (43)	1854 (45)
• Après vieillissement $\sigma$	1494 (25)	1554	1414 (23)	1381 (43)	1489 (42)	1302 (32)	1250	1533 (24)	694 (11)
Contrainte de rupture en cisaillement (MPa)									
• Avant vieillissement $\sigma$	69,0 (0,7)	65,5	70,3 (1,1)	64,0 (0,5)	67,8 (1,0)	64,5 (0,7)	68,0	52,2 (1,0)	55,6 (0,9)
• Après vieillissement $\sigma$	33,6 (0,4)	48,4	40,8 (1,3)	29,0 (0,7)	43,1 (0,7)	28,7 (0,4)	47,0	42,0 (0,4)	-

28  
REVENDECATIONS

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage constituée d'une solution de viscosité inférieure ou égale à 400 cP comprenant moins de 5 % en poids de solvant et comprenant au moins un système de base polymérisable et/ou réticulable sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou d'un faisceau d'électrons, ledit système de base comprenant au moins un composant de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive époxy et comprenant au moins 60 % en poids d'un ou plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive choisie parmi les fonctions suivantes : époxy, hydroxy, vinyléther, acrylique et méthacrylique.

2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une perte au feu inférieure à 3 % en poids.

3. Fil de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le système de base est uniquement constitué d'un ou plusieurs composants présentant au moins une fonction réactive époxy et/ou hydroxy et/ou vinyléther et/ou acrylique et/ou méthacrylique.

4. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le système de base comprend entre 0 et 40 % en poids de composant(s) monofonctionnel(s), entre 60 et 100 % en poids de composant(s) polyfonctionnel(s) et entre 0 et 60 % en poids de composant(s) présentant plus de deux fonctions réactives identiques.

5. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le système de base est uniquement constitué d'un ou plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750.

6. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent de couplage dans des proportions comprises entre 0 et 15 % en poids.

7. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent filmogène dans des proportions comprises entre 0 et 15 % en poids.

8. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent textile dans des

proportions comprises entre 0 et 10 % en poids.

9. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition comprend, en outre, au moins un photoamorceur cationique.

10. Fil de verre selon la revendication 9, caractérisé en ce que la  
5 composition comprend en outre au moins un photoamorceur radicalaire.

11. Composition d'ensimage pour fils de verre constituée d'une solution de viscosité inférieure ou égale à 400 cP comprenant moins de 5 % en poids de solvant et comprenant au moins un système de base polymérisable et/ou réticulable sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou d'un faisceau  
10 d'électrons, ledit système de base comprenant au moins un composant de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive époxy et comprenant au moins 60 % en poids d'un ou plusieurs composants de masse moléculaire inférieure à 750 présentant au moins une fonction réactive choisie parmi les fonctions suivantes : époxy, hydroxy, vinyléther,  
15 acrylique et méthacrylique.

12. Procédé de production de fils de verre ensimés selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou  
20 plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement, ledit procédé consistant à déposer à la surface des filaments en cours d'étirage et avant rassemblement des filaments en fils une composition d'ensimage selon la revendication 11.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les fils sont  
25 collectés sous forme d'enroulements sur un support en rotation.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les fils ensimés obtenus après rassemblement des filaments sont projetés par un organe servant également à les étirer vers une surface de collecte se déplaçant transversalement à la direction des fils projetés en vue d'obtenir une nappe de  
30 fils continus entremêlés.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les fils ensimés obtenus après rassemblement des filaments sont coupés avant collecte par un organe servant également à les étirer.

16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que la composition d'ensimage est soumise à l'action d'un rayonnement ultraviolet ou d'un faisceau d'électrons en présence d'au moins un photoamorceur cationique après dépôt de ladite composition sur les filaments.

5        17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les fils ensimés collectés sont mis en contact avec une matière organique à renforcer avant soumission de l'ensemble à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons de façon à obtenir un composite.

10       18. Composite comprenant au moins une matière organique et/ou inorganique et des fils de verre ensimés, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en partie des fils de verre ensimés selon l'une des revendications 1 à 10.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No.

PCT/FR 95/01640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08L63/00 C03C25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7842 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-74930A XP002000453 & JP,A,53 102 953 ( SUMITOMO CHEMICAL KK) , 7 September 1978 see abstract ---	1,3,5, 10,11,18
X	US,A,5 363 468 (E. YOSHIKAWA ET AL) 8 November 1994 see claims; examples ---	1,3-5, 9-11
X	GB,A,2 274 120 (VETROTEX FRANCE SA) 13 July 1994 see claims; examples ---	1-5,9-18
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 1996

Date of mailing of the international search report

02.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. ( - 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax ( - 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuehne, H-C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 95/01640

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP,A,0 393 407 (NAT STARCH CHEM INVEST) 24 October 1990 see claims; examples ---	1-6,9-11
A	EP,A,0 033 043 (LIGNES TELEGRAPH TELEPHON) 5 August 1981 see claims; examples ---	1-6,9-11
A	US,A,4 099 837 (H.N. VAZIRANI) 11 July 1978 see the whole document ---	1-18
A	EP,A,0 243 275 (VETROTEX SAINT-GOBAIN) 28 October 1987 cited in the application see claims; examples ---	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 509 (C-776), 7 November 1990 & JP,A,02 212338 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 23 August 1990, see abstract ---	1-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8539 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-239500 XP002000454 & JP,A,60 155 553 ( FURUKAWA ELECTRIC CO) , 15 August 1985 see abstract ---	1-18
A	WO,A,87 05540 (DESOTO INC) 24 September 1987 ---	1-18
A	US,A,4 156 035 (J.-H. TSAO ET AL) 22 May 1979 see claims; examples ---	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 186 (C-500), 31 May 1988 & JP,A,62 292656 (NIPPON KAYAKU CO LTD), 19 December 1987, see abstract ---	1-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8411 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-065811 XP002000455 & JP,A,59 021 542 ( NITTO ELECTRIC IND KK) , 3 February 1984 see abstract ---	1-18
	---	

-/--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 95/01640

(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8402  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 84-009257  XP002000456  &amp; JP,A,58 204 847 ( HITACHI CHEMICAL KK) ,  29 November 1983  see abstract</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>EP,A,0 570 283 (VETROTEX FRANCE) 18  November 1993  cited in the application  see the whole document</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>EP,A,0 367 661 (VETROTEX SAINT-GOBAIN) 9  May 1990  cited in the application  see the whole document</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>US,A,4 042 360 (J.L. KANE) 16 August 1977  cited in the application  see the whole document</p> <p>-----</p>	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No.

PCT/FR 95/01640

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-5363468	08-11-94	JP-A-	6138355	20-05-94
		JP-A-	6167643	14-06-94
-----				
GB-A-2274120	13-07-94	FR-A-	2700171	08-07-94
		BE-A-	1006553	11-10-94
		NL-A-	9400018	01-08-94
-----				
EP-A-0393407	24-10-90	DE-D-	69009837	21-07-94
		DE-T-	69009837	13-10-94
		ES-T-	2056284	01-10-94
		JP-A-	4261489	17-09-92
-----				
EP-A-0033043	05-08-81	FR-A-	2472768	03-07-81
		AT-T-	5833	15-01-84
		JP-B-	1002133	13-01-89
		JP-C-	1524698	12-10-89
		JP-A-	56099231	10-08-81
-----				
US-A-4099837	11-07-78	US-E-	RE33677	27-08-91
-----				
EP-A-243275	28-10-87	FR-A-	2597856	30-10-87
		CA-A-	1327181	22-02-94
		DE-A-	3774754	09-01-92
		JP-A-	62260739	13-11-87
		US-A-	5049407	17-09-91
-----				
WO-A-8705540	24-09-87	US-A-	4657779	14-04-87
		CA-A-	1289688	24-09-91
-----				
US-A-4156035	22-05-79	NONE		
-----				
EP-A-570283	18-11-93	FR-A-	2691171	19-11-93
		AU-B-	3717193	18-11-93
		BR-A-	9301892	23-11-93
		CA-A-	2096102	16-11-93
		CZ-A-	9300836	16-02-94
		HU-A-	67816	29-05-95
		IL-A-	105552	08-12-95
		JP-A-	6049733	22-02-94
		NO-A-	931726	16-11-93

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No

PCT/FR 95/01640

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08L63/00 C03C25/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7842 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-74930A XP002000453 & JP,A,53 102 953 ( SUMITOMO CHEMICAL KK) , 7 Septembre 1978 voir abrégé	1,3,5, 10,11,18
X	--- US,A,5 363 468 (E. YOSHIKAWA ET AL) 8 Novembre 1994 voir revendications; exemples	1,3-5, 9-11
X	--- GB,A,2 274 120 (VETROTEX FRANCE SA) 13 Juillet 1994 voir revendications; exemples --- -/-	1-5,9-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02.05.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office European des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kuehne, H-C

## C. (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 393 407 (NAT STARCH CHEM INVEST) 24 Octobre 1990 voir revendications; exemples ---	1-6,9-11
A	EP,A,0 033 043 (LIGNES TELEGRAPH TELEPHON) 5 Août 1981 voir revendications; exemples ---	1-6,9-11
A	US,A,4 099 837 (H.N. VAZIRANI) 11 Juillet 1978 voir le document en entier ---	1-18
A	EP,A,0 243 275 (VETROTEX SAINT-GOBAIN) 28 Octobre 1987 cité dans la demande voir revendications; exemples ---	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 509 (C-776), 7 Novembre 1990 & JP,A,02 212338 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 23 Août 1990, voir abrégé ---	1-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8539 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-239500 XP002000454 & JP,A,60 155 553 ( FURUKAWA ELECTRIC CO) , 15 Août 1985 voir abrégé ---	1-18
A	WO,A,87 05540 (DESOTO INC) 24 Septembre 1987 ---	1-18
A	US,A,4 156 035 (J.-H. TSAO ET AL) 22 Mai 1979 voir revendications; exemples ---	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 186 (C-500), 31 Mai 1988 & JP,A,62 292656 (NIPPON KAYAKU CO LTD), 19 Décembre 1987, voir abrégé ---	1-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8411 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-065811 XP002000455 & JP,A,59 021 542 ( NITTO ELECTRIC IND KK) , 3 Février 1984 voir abrégé ---	1-18

-/--

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No

PCT/FR 95/01640

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8402  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 84-009257  XP002000456  &amp; JP,A,58 204 847 ( HITACHI CHEMICAL KK) ,  29 Novembre 1983  voir abrégé</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>EP,A,0 570 283 (VETROTEX FRANCE) 18  Novembre 1993  cité dans la demande  voir le document en entier</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>EP,A,0 367 661 (VETROTEX SAINT-GOBAIN) 9  Mai 1990  cité dans la demande  voir le document en entier</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>US,A,4 042 360 (J.L. KANE) 16 Août 1977  cité dans la demande  voir le document en entier</p> <p>-----</p>	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Code international No

PCT/FR 95/01640

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5363468	08-11-94	JP-A- 6138355 JP-A- 6167643	20-05-94 14-06-94
GB-A-2274120	13-07-94	FR-A- 2700171 BE-A- 1006553 NL-A- 9400018	08-07-94 11-10-94 01-08-94
EP-A-0393407	24-10-90	DE-D- 69009837 DE-T- 69009837 ES-T- 2056284 JP-A- 4261489	21-07-94 13-10-94 01-10-94 17-09-92
EP-A-0033043	05-08-81	FR-A- 2472768 AT-T- 5833 JP-B- 1002133 JP-C- 1524698 JP-A- 56099231	03-07-81 15-01-84 13-01-89 12-10-89 10-08-81
US-A-4099837	11-07-78	US-E- RE33677	27-08-91
EP-A-243275	28-10-87	FR-A- 2597856 CA-A- 1327181 DE-A- 3774754 JP-A- 62260739 US-A- 5049407	30-10-87 22-02-94 09-01-92 13-11-87 17-09-91
WO-A-8705540	24-09-87	US-A- 4657779 CA-A- 1289688	14-04-87 24-09-91
US-A-4156035	22-05-79	AUCUN	
EP-A-570283	18-11-93	FR-A- 2691171 AU-B- 3717193 BR-A- 9301892 CA-A- 2096102 CZ-A- 9300836 HU-A- 67816 IL-A- 105552 JP-A- 6049733 NO-A- 931726	19-11-93 18-11-93 23-11-93 16-11-93 16-02-94 29-05-95 08-12-95 22-02-94 16-11-93